



Research paper

(Received 8 Nov. 2025

Accepted 14 Dec. 2025)

Lithium Recovery from Brines of Gohar Zamin Iron Ore Mine Using Solvent Extraction Method

S. M. Moosavirad^{1*}, M. Saffari¹, A. Iranmanesh², M. Pudineh Moarref³

¹ Department of Environment, Institute of Science and High Technology and Environmental Sciences, Graduate University of Advanced Technology, Kerman, Iran

² Department of Mining Engineering, Higher education complex of Zarand, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman, Iran,

³ Department of Comparative Biosciences, Veterinary and Comparative Biomedical Research, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract

In the present study, extraction of lithium from salts obtained from brine desalination in Gohar Zamin iron ore mine (Sirjan) was investigated using D2EHPA extractant solvent and kerosene diluent. This laboratory-scale study included 29 sets of experiments using a solvent extraction system. To perform the desired extraction experiments, equal volumes of the aqueous phase (10 ml) were contacted with the organic phase (D2EHPA + kerosene) at a specified concentration and then subjected to stirring in a magnetic stirrer for 30, 45, and 60 minutes at laboratory temperature (23 °C). In this investigation, was utilized form Box-Behnken (response surface design) to optimize and assessment of main variables influence of solvent extraction process such as pH, organic to aqueous phase ratio, stirring time, and D2EHPA percentage on lithium recovery. The linear interference model (2FI vs Linear) was applied as the response for lithium recovery. The accuracy and validity from this model were evaluated using variance analysis (ANOVA). According to the process results, optimal operating conditions for lithium recovery were 69.81% at condition of volume of D2EHPA extractant of 29.2%, pH of 5.6, organic to aqueous phase ratio 3:1, and 52.05 min stirring time. The results illustrated that the stirring time had a smaller effect than the two variables of extractant amount and ratio of O/A. The organic to aqueous phase ratio index O/A was more effective than other parameters on lithium recovery.

Keywords: D2EHPA, Solvent extraction, Box-Behnken, Lithium recovery

*Corresponding Author: S. M. Moosavirad

Email: s.m.moosavirad@kgut.ac.ir

Phone: 09131425140

Doi: 10.48306/juem.2025.557869.1123



مقاله پژوهشی

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۸/۱۷

بازیابی لیتیوم از شورابه‌های معدن سنگ آهن گهر زمین با استفاده از روش استخراج

حلالی

سید مرتضی موسوی راد^{۱*}، محبوب صفاری^۱، علی رضا ایرانمنش^۲، مکرمه پودنه معرف^۳

^۱ دانشیار، گروه محیط زیست، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، مجتمع آموزش عالی زرنده، دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۳ گروه علوم زیستی مقایسه‌ای، دانشکده دامپزشکی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده

در مطالعه حاضر، استخراج لیتیوم از نمک‌های حاصل از شیرین‌سازی شورابه در معدن سنگ آهن گهر زمین (سیرجان) با استفاده از حلال استخراج کننده D2EHPA و رقیق کننده کروزمین مورد بررسی قرار گرفته است. این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی شامل ۲۹ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم استخراج حلالی می‌باشد. جهت انجام آزمایشات استخراج مورد نظر، حجم‌های مساوی از فاز آبی (10 ml) با فاز آلی (D2EHPA + کروزن) با غلظت مشخص در تماس قرار داده شد و سپس در همزن مغناطیسی به مدت های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه تحت عملیات همزنی در دمای آزمایشگاه (C ۲۳) قرار گرفت. در این مطالعه، از طرح سطح پاسخ-Box Behnken به منظور بهینه‌سازی متغیرهای فرایند کلیدی استخراج حلالی مانند pH، نسبت فاز آلی به آبی، زمان عملیات همزنی و درصد D2EHPA برای بازیابی لیتیوم استفاده شد. مدل تداخلی و خطی (2FI vs Linear) به عنوان پاسخ برای بازیابی لیتیوم مورد استفاده قرار گرفت. صحت و اعتبار مدل توسط آنالیز واریانس (ANOVA) مورد ارزیابی قرار گرفت. با توجه به نتایج فرآیند، شرایط عملیاتی بهینه بازیابی لیتیوم ۶۹/۸۱٪ در میزان ۲۹/۲ درصد حجمی استخراج کننده D2EHPA، pH برابر ۵/۶، نسبت فاز آلی به آبی ۳:۱ و زمان عملیات همزنی ۵۲/۰۵ دقیقه به دست آمد. نتایج نشان داد که مدت زمان همزدن تاثیر کمتری نسبت به دو متغیر میزان استخراج کننده و نسبت O/A دارد. شاخص نسبت فاز آلی به آبی O/A نسبت به سایر پارامترها بر روی بازیابی لیتیوم موثرتر است.

کلمات کلیدی: D2EHPA، استخراج حلالی، باکس بنکن، بازیابی لیتیوم

۱- مقدمه

لیتیوم (Li)، به عنوان سبک ترین فلز و بیست و پنجمین عنصر فراوان روی زمین، در بسیاری از زمینه ها مانند هوا فضا، ساخت پلیمرها، افزودنی های فلزی و به ویژه در باتری های لیتیوم کاربردهای مهمی دارد. [۱-۳]. در سال های اخیر، مصرف لیتیوم برای باتری ها به دلیل کاربردهای گسترده باتری های لیتیومی قابل شارژ در دستگاه های الکترونیکی قابل حمل، ابزارهای الکتریکی، وسایل نقلیه الکتریکی و ذخیره سازی شبکه، به طور چشمگیری افزایش یافته است [۴ و ۵].

تقاضای فزاینده برای این کاربردها نیازمند پردازش انواع منابع لیتیوم با دوام بالا است. به طور طبیعی، منابع لیتیوم در مواد معدنی، خاک رس، آب نمک و آب دریا وجود دارد که در این میان نمک ها و چندین سنگ معدن به دلیل غلظت اقتصادی لیتیوم جهت بهره برداری، ارزشمند تلقی می شوند [۶]. بیش از ۵۳ میلیون تن تا سال ۲۰۱۸ اکتشاف شده است و تولید آن با ۱۳ درصد افزایش به ۴۳۰۰۰ تن در سال ۲۰۱۷ رسیده است. بیش از ۸۰ درصد از تولید لیتیوم جهان از استرالیا (عملیات اسپودومن)، شیلی و آرژانتین (عملیات آب نمک) می آید. علاوه بر این، تولیدکنندگان پیشرو لیتیوم این سه کشور، از جمله SQM، Talison Lithium، Albemarle و FMC همگی در حال گسترش ظرفیت های تولید هستند تا از عرضه قابل اعتماد و متنوع لیتیوم برای آینده اطمینان حاصل کنند [۷].

مطالعات متعددی در مورد استخراج لیتیوم از منابع مختلف لیتیوم در سراسر جهان انجام شده است. برای کانی های لیتیوم شامل اسپودومن، لپیدولیت، پتالیت، زین والدیت و خاک رس، رویکردهای فرآیندی مختلف مانند کلسینه کردن [۸ و ۹]، و هضم اسیدی/قلیایی [۱۰ و ۱۱] به طور گسترده توسعه یافته اند. با این حال، با توجه به پیش تصفیه در دمای بالا، نیازهای کاربردی تجاری و محدودیت های محیطی، هنوز تحقیقات زیادی برای بهبود و بهینه سازی این فرآیندها برای کاهش هزینه های عملیاتی و افزایش کارایی تولید، لازم است. لیتیوم بازیافتی از باتری های یون لیتیوم مصرف شده عمدتاً مبتنی بر فرآیندهای هیدرومتالورژیکی است که می تواند از طریق پیش تصفیه و شستشو و به دنبال آن رسوب، استخراج با حلال، الکترولیز یا تبادل یونی انجام شود [۱۲]. با این حال، در مقایسه با استخراج منابع خام، به دلیل پیچیدگی سیستم، بازیافت لیتیوم از LIB های مصرف شده هنوز از نظر اقتصادی جذاب نیست [۱۳]. لیتیوم تولید شده از آب نمک در حال حاضر بیشترین سهم از تولید کربنات لیتیوم جهان را دارد، به ویژه به این دلیل که استخراج لیتیوم از آب نمک با فرآیند تبخیر خورشیدی و رسوب معمولی هنوز مقرون به صرفه ترین روش تولید لیتیوم است [۱۴]. نکته مهم، فناوری های نوظهور مانند استخراج با حلال، جذب یونی، روش های الکتروشیمیایی، و جداسازی غشایی نیز اخیراً به طور گسترده گزارش شده است [۱۵ و ۱۶].

در سیستم های نمکی، به دلیل مقادیر متفاوت کاتیون ها و آنیون ها، طیف وسیعی از نمک های یونی مانند کلرید، سولفات و کربنات می توانند تشکیل شوند. ترکیب آب نمک، فرآیندهای انتخاب شده و دشواری عملیات استخراج لیتیوم را تعیین می کند. به طور خاص، نسبت فاکتور بحرانی منیزیم/لیتیوم (Mg/Li) باعث افزایش همدستی می شود، که می توان آن را به خواص تقریباً یکسان بین منیزیم و لیتیوم نسبت داد [۱۷]. از میان تمام استراتژی های استخراج، تکنیک استخراج با حلال (یا استخراج مایع-مایع، SX) در هیدرومتالورژی اکنون با موفقیت به یک فناوری بسیار موثر و تجاری برای استخراج و جداسازی طیف وسیعی از فلزات از جمله لیتیوم تبدیل شده است. یکی از چالش های مهم در جداسازی لیتیوم از آب های شور، نسبت بالای منیزیم (Mg) به لیتیوم است و متأسفانه اکثر آب نمک های شناخته شده در سرتاسر جهان نسبت Mg/Li بالایی دارند [۶ و ۱۸]. به این دلیل ما در این مطالعه سعی داریم با بهینه سازی مقادیر و همچنین زمان روش های مورد استفاده در استخراج لیتیوم، تا حد زیادی این چالش را مرتفع کرده و لیتیوم با درصد بالای خلوص را استحصال نماییم.

کیمد و همکاران در سال ۲۰۲۵ به بررسی یک رویکرد جدید برای استخراج مستقیم لیتیوم از شورابه ها با ترکیب استخراج حلال همراه با الکترودیالیز پرداختند. استخراج حلال حاوی ۲ مول در لیتر ۲-بوتیلوکتان-۱-رقیق شده در نفت سفید که راندمان استخراج ۹۰٪ بور را نشان داد. این حلال استخراجی، امکان تولید بوراکس با درجه بالا ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) با خلوص = ۹۹٪ را از طریق تبلور فراهم می کند. پس از این عملیات، یک فرآیند سه مرحله ای شامل ترکیب عملیات الکترودیالیز و رسوب گذاری انجام شد. مرحله دوم الکترودیالیز، کربنات سدیم (Na_2CO_3 ، خلوص = ۹۹٫۹۹٪) تولید کرد. در حالی که مرحله نهایی، تنظیمات مشابهی با مرحله دوم دارد و منجر به تولید کربنات لیتیوم با خلوص بالا (Li_2CO_3 ، خلوص = ۹۹٫۹٪) می شود. در پایان فرآیند، کل جامد محلول (TDS)

آب نمک ۹۹٫۸٪ کاهش یافت. این پساب با شوری کم، به طور بالقوه می‌تواند در فرآیند بازیافت شده و برای اهداف آبیاری استفاده شود [۱۹].

زانگ و همکاران در سال ۲۰۱۸ به بررسی بازیابی لیتیوم از شورابه های قلیایی با استخراج حلال با بدیکتون پرداختند. بازیابی لیتیوم از شورابه های قلیایی با روش جریان مخالف با استفاده از β -دیکتون مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه اثر هم عصاره‌گیرها و رقیق‌کننده‌های مختلف بر استخراج لیتیوم، سیستم کروزن HBTA-TOPO به عنوان سیستم استخراج تعیین شد [۲۰].

زانگ و همکاران در سال ۲۰۲۱ به بررسی استخراج انتخابی بالای یون های لیتیوم از شورابه های دریاچه نمک با سدیم تترافنیل بورات به عنوان کمک استخراج کننده پرداختند. استخراج انتخابی یون های لیتیوم از شورابه دریاچه نمک با Mg/Li بالا و کنترل آلودگی محیط‌زیست بسیار دشوار است. در میان سیستم های استخراج معمولی، $FeCl_3$ به عنوان کمک استخراج کننده دارای معایبی از قبیل از بین رفتن آسان و کاهش پایداری فاز آلی است. بنابراین، یک کمک استخراج کننده جدید باید برای استخراج انتخابی یون های لیتیوم ایجاد و اعمال شود. از TBP به عنوان استخراج کننده استفاده شد [۲۱].

هارویانتو و همکاران در سال ۲۰۱۵ به بررسی استخراج با حلال و جداسازی یون لیتیوم از محلول آبی و کاربرد آن در آب دریا پرداختند. برای توسعه فرآیند بازیابی یون لیتیوم از آب دریا، یک سری تحقیقات تجربی انجام شد. استخراج حلال یون لیتیوم از محلول آبی با استفاده از نفت سفید به عنوان حلال پیشنهاد شد. یون لیتیوم به طور موثر توسط اکسید تری اکتیل فسفین (TTA-TOPO) در نفت سفید در عرض ۸۰ دقیقه استخراج می‌شود. راندمان استخراج به شدت تحت تأثیر پارامترهای استوکیومتری قرار می‌گیرد. در بین پارامترهای استوکیومتری، نسبت حجمی محلول آبی (A) به محلول استخراجی (E) تاثیرگذارترین پارامتر است. پس از استخراج، یون لیتیوم را می‌توان به راحتی از محلول استخراج توسط محلول های اسیدی جدا کرد. راندمان جداسازی با pH محلول های اسیدی کاهش می‌یابد و نوع اسید بر راندمان جداسازی تأثیر نمی‌گذارد [۲۲].

برای جداسازی لیتیوم روش های مختلفی مانند ته نشینی، انعقاد، شناورسازی، رسوب سازی، فیلتراسیون، استخراج حلالی، روش های غشایی، تکنیک های الکتروشیمیایی، روش های استخراج، تبادل یون، روش های بیولوژیکی و... مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۳] و [۲۴]. کاربرد هر روش، مزیت ها و محدودیت های مخصوص به خود را دارد ولی در میان این روش ها، فرآیند استخراج با حلال به دلیل ارزانی، سادگی تجهیزات، سادگی فرآیند، در دسترس بودن حلال ها و توانایی در حذف غلظت های بالای آنالیت ها بسیار مورد توجه می‌باشد [۲۵]. استخراج با حلال آلی فرآیندیست که در آن یک ماده از یک فاز مایع به فاز مایع دیگر انتقال پیدا می‌کند. در این روش فلزات موجود در فاز آبی برای تشکیل کمپلکس آلی فلزی با یک ماده آلی واکنش می‌کند، لذا اجزای فلز، فاز آبی را ترک کرده و وارد فاز آلی می‌شوند [۲۶]. در این فرآیند معمولاً دو فاز مایع در تماس با یکدیگر قرار گرفته و سپس استخراج کننده توسط حالت های مختلفی مانند تعویض یونی و جفت یونی نسبت به جذب عنصر مورد نظر اقدام می‌کند. از رقیق کننده برای حل کردن استخراج کننده و بهبود خواص فیزیکی آن استفاده می‌شود و خود به تنهایی دارای خاصیت استخراج کنندگی نیست. استخراج کننده و رقیق کننده با هم به عنوان حلال استفاده می‌شوند. استخراج کننده دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)، به صورت متداول برای فرآیندهای هیدرومتالورژیکی فلزات گوناگون در استخراج مایع-مایع به کار رفته است [۲۷].

بر اساس آزمایش‌های انجام‌شده، در طول عملیات استخراج معدن روباز سنگ آهن گهر زمین، شورابه از پله های مختلف معدن تراوش می‌کند. این شورابه دارای دبی تجمعی نسبتاً قابل توجهی (حدود ۱۰۰ لیتر بر ثانیه) است و حاوی طیف وسیعی از عناصر و ترکیبات مختلف می‌باشد. شورابه خروجی از پله های استخراج معدن حاوی عنصر ارزشمند لیتیوم (۱۳-۱۷) ppm است که توجه به استخراج و استحصال این عنصر ارزشمند را ضروری می‌سازد. در این تحقیق استخراج لیتیوم از نمک های حاصل از شیرین سازی شورابه در معدن سنگ آهن گهر زمین (سیرجان) با استفاده از حلال استخراج کننده D2EHPA و رقیق کننده کروسین مورد بررسی قرار گرفته است.

۱-۱- طراحی آزمایش به روش پاسخ سطح

روش سطح پاسخ (RSM) مجموعه‌ای از ابزارهای آماری و ریاضی است که توسط مهندسان و آماردانان در آزمایش‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار گرفته است. اولین قدم در روش سطح پاسخ، یافتن یک رابطه تقریبی مناسب میان متغیرهای ورودی مؤثر و متغیر سطح پاسخ است [۲۸]. به وسیله طراحی دقیق آزمایشات هدف در نظر گرفتن بهینه‌سازی واکنش به عنوان متغیر خروجی است که توسط چندین متغیر مستقل به عنوان متغیرهای ورودی انجام می‌شود. به هر حال روش‌های متداولی است که زمان و انرژی صرف

می‌کنند بنابراین استفاده از RSM برای بهینه‌سازی شرایط آزمایش با هدف کاهش هزینه‌های روش‌های تحلیل و روش‌های زمان‌بر انجام می‌شود [۲۹].

روش سطح پاسخ (RSM) به‌عنوان ابزار مهمی در نرم‌افزار Design Expert طراحی شده است که بیشتر برای مدلسازی و بهینه‌سازی فرآیندهای متنوع کاربرد دارد. RSM به‌عنوان یک تکنیک آماری در زمینه طراحی آزمایش، ارزیابی تأثیرات منحصر به فرد و متقابل متغیرهای مستقل و بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند به شرط تعداد محدود از آزمایش‌های تجربی به‌کار گرفته می‌شود [۳۰]. استفاده از RSM اثبات کرده است که می‌تواند برای بهینه‌سازی و پیش‌بینی فرآیندهای بازیابی لیتیوم با استفاده از استخراج حلالی به‌طور قابل توجهی مؤثر باشد [۳۱]. این روش کمک می‌کند تا بهترین ترکیب از عوامل مربوط به فرآیند تولید محصول را با صرف هزینه و زمان کمتر شناسایی کنند و در نتیجه بازدهی و کارایی را در سیستم افزایش دهند. از روش شناسایی سطح پاسخ در صنایع مختلف استفاده شده است [۳۲]. در این مطالعه، از طرح سطح پاسخ Box-Behnken به‌منظور بهینه‌سازی و بررسی تأثیر متغیرهای فرآیند کلیدی استخراج حلالی مانند pH، نسبت فاز آلی به آبی، زمان عملیات همزنی و درصد D2EHPA برای بالا بردن راندمان جدایش لیتیوم استفاده شد.

۱-۱-۱- طرح آزمایش Box-Behnken

طرح آزمایش BBD یک گزینه کارآمد (طراحی سه بعدی سه سطحی) است که نقاط تجربی آن در سطوح مکعب و در مرکز (نقاط مرکزی) قرار دارند BBD حاوی هر نقطه در رئوس ناحیه کوبیک که با حدود بالا و پایین برای هر متغیر نیست و توجه داشته باشید طراحی BBD یک طراحی کروی است و با تمام نقاط به سطح کروی شعاع است. ماهیت کروی BBD همراه با این واقعیت است که طرح مورد نظر چرخشی می‌باشد و تقریباً چرخشی نشان می‌دهد که از مرکز فراگیر باید مورد استفاده قرارگیرد [۳۳]. از مزیت‌های طرح آزمایش BBD این است که شامل ترکیبی است که همه عوامل همزمان در بالاترین یا پایین‌ترین سطوح باشند. بنابراین، این طرح‌ها در اجتناب از آزمایش‌هایی است که در شرایط بالایی انجام می‌شود، که نتایج آن نیز ممکن است نامطلوب باشد [۳۴].

۲- مواد و روش‌ها

در این پروژه با استفاده از چندین مطالعه در حوزه استخراج و خالص‌سازی یون لیتیوم، یک سیستم استخراج طراحی و اجرا می‌شود. بر این اساس عوامل مورد نیاز شامل: عامل استخراج‌کننده، عامل کمک استخراج، عامل رقیق‌کننده، عامل شست و شو و عامل جداسازی.

راندمان استخراج (E)، ضریب توزیع (D) و ضریب جداسازی (β) با توجه به معادلات زیر محاسبه می‌شود:

$$E(\%) = \frac{C_i - C_r}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$D = \frac{C_i - C_r}{C_r} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D_{Li}}{D_M} \quad (3)$$

که در آن C_i و C_r غلظت اولیه و باقیمانده یون‌های فلزی در فاز آبی هستند، V_{aq} و V_{org} حجم فازهای آبی و آلی هستند، DL_i ضریب توزیع لیتیوم و DM نشان‌دهنده ضریب توزیع یون‌های فلزی دیگر است. ($M = Mg^{2+}$ ، K^+ یا Na^+).

در روش استخراج با حلال آلی از حلال آلی دی-۲ اتیل هگزیل فسفریک اسید (D2EHPA)، کروزن، آمونیاک، هیدروکلریک اسید و سایر مواد به کار رفته از درجه آزمایشگاهی تهیه شدند. برای آنالیز لیتیوم بازیابی شده از دستگاه جذب اتمی شعله (FAAS)

مدل AA220 ساخت شرکت وارین استرالیا استفاده شد. به منظور اندازه گیری های pH از یک pH متر دیجیتالی استفاده گردید. برای تماس فاز آلی و آبی از دستگاه همزن مغناطیسی استفاده شد.

جهت انجام آزمایشات استخراج مورد نظر، حجم های مساوی از فاز آبی (10 ml) با فاز آلی (D2EHPA + کروزن) با غلظت مشخص در تماس قرار داده شد و سپس در همزن مغناطیسی به مدت های ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه تحت عملیات همزنی در دمای آزمایشگاه (۲۳°C) قرار گرفت. در ادامه، فازها توسط قیف جداکننده از هم جدا شدند. لیتیوم در فاز آبی بعد از استخراج، توسط FAAS تعیین شد و سپس درصد استخراج با تفاوت غلظت به وجود آمده در فاز آبی محاسبه گردید.

آزمایش های انجام شده با استفاده از نرم افزار Design Expert 13 طراحی شدند. طرح آزمایش Box Behnken و آنالیز ANOVA در روش RSM به منظور بهینه سازی مدل انتخاب گردید. طرح آزمایش BBD در روش RSM ابزاری مهم در طراحی مورد استفاده برای بهینه سازی فرآیندها است. BBD نتایج جامع و اطلاعات دقیق را حتی برای تعداد کمی از آزمایشات و اثرات تعاملی پارامترهای عملیاتی در تمام پاسخ ها فراهم می کند.

هدف از این پژوهش، بررسی اثرات پارامترهای فرآیند بر روی جداسازی لیتیوم از شورابه با استفاده از روش استخراج حلالی می باشد. پارامترهای عملیاتی از قبیل pH، نسبت فاز آلی به آبی، زمان عملیات همزنی و درصد D2EHPA می توانند بر عملکرد استخراج حلالی، تاثیر بسزایی داشته باشند. از این رو در این پژوهش، این پارامترها برای بازیابی لیتیوم با روش سطح پاسخ (RSM) مورد بررسی قرار گرفته و بهینه سازی شده است. این طرح شامل ۲۹ مجموعه آزمایش با استفاده از سیستم استخراج حلالی می باشد. در این تحقیق، طرح آزمایش BBD در روش سطح پاسخ با چهار عامل عددی در سه سطح برای بررسی اثر تعاملی متغیرهای فرآیند مانند درصد D2EHPA (X_1) بین ۱۰ تا ۳۰، pH (X_2) ۳ تا ۷، نسبت فاز آلی به آبی (X_3) ۱ تا ۳ و زمان عملیات همزنی (X_4) ۳۰ تا ۶۰ به منظور بررسی راندمان جداسازی لیتیوم (Y_1) از شورابه با استفاده از روش استخراج حلالی، مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

جدول ۱- محدوده متغیرهای مستقل و سطوح آنها

متغیرها	علائم	سطوح کد گذاری شده		
		-1	0	+1
X_1	Percentage of D2EHPA	10	20	30
X_2	pH	3	5	7
X_3	Ratio O/A	1	2	3
X_4	Mixing operation time	30	45	60

۳- بحث و نتایج

تعداد ۲۹ آزمایش انجام شد که جزئیات شرایط آزمایش ها در جدول ۲ ارائه شده است. درصد استخراج لیتیوم از ۱۰/۲۵٪ تا ۶۵/۱۲٪ متغیر بود. ماتریس طراحی تجربی و پاسخ بر اساس آزمایش های انجام شده بر روی درصد جداسازی لیتیوم با طرح آزمایش BBD در جدول ۲ آورده شده است. داده های طرح Box-Behnken با دو معیار مختلف از قبیل مجموع مدل مربعات و خلاصه مدل به منظور دستیابی به مدل های مختلف رگرسیون از قبیل مدل های خطی، تعاملی، درجه دوم و مکعب، مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳ راندمان استخراج لیتیوم را نشان می دهد. با توجه به نتایج، اینگونه استنباط می شود که مدل اصلاح شده در مقایسه با سایر مدل ها (درجه دوم و متقابل) R_2 ، R_2 تنظیم شده، R_2 پیش بینی شده، F-value بالاتر و P-value کمتری را نشان می دهد. مدل مکعبی به عنوان یک مدل الیاسد معرفی شده است و نمی توان برای مدلسازی بعدی از داده های آزمایش برای آن، استفاده کرد. مدل الیاسد می تواند به معنی این باشد که آزمایش ها برای ارزیابی مستقل کافی نمی باشند.

یک مدل الیاسد به این معنی است که مدل مورد نظر برای مطالعات بیشتر مناسب نیست. از این رو، مدل اصلاح شده برای نشان دادن تأثیر متغیرهای فرآیند بر روند فرآیند استخراج حلالی در جداسازی لیتیوم انتخاب شده است. تایید مدل در حذف لیتیوم نیز بر اساس مقادیر ضریب رگرسیون (R_2) ، R_2 تنظیم شده، ضریب تغییر (CV) ، پیش بینی مقدار خطا باقی مانده مربعات $(PRESS)$ ، F -value و p -values در جدول ۴ آورده شده است.

جدول ۲- طراحی آزمایش با استفاده از طرح Box-Behnken به همراه پاسخ ها

Run	(X ₁) D2EHPA (%)	(X ₂) pH	(X ₃) O/A Ratio	(X ₄) Extraction time(min)	(Y ₁) Recovery Li (%)
1	10	5	1	45	17.69
2	20	5	3	60	61.56
3	20	3	2	30	11.97
4	20	3	3	45	15.94
5	20	5	1	30	17.30
6	20	5	3	30	12.84
7	10	5	3	45	18.97
8	30	5	2	60	48.64
9	20	5	1	60	12.94
10	30	5	2	30	49.79
11	30	3	2	45	13.38
12	20	5	2	45	12.82
13	10	7	2	45	27.15
14	20	5	2	45	12.82
15	20	7	1	45	24.84
16	20	3	1	45	25.15
17	10	3	2	45	61.02
18	20	7	2	60	26.15
19	20	5	2	45	12.82
20	20	5	2	45	12.82
21	10	5	2	30	36.41
22	10	5	2	60	10.25
23	20	7	3	45	63.20
24	20	3	2	60	26.76
25	30	5	1	45	21.94
26	20	7	2	30	48.79
27	30	5	3	45	65.12
28	30	7	2	45	10.25
29	20	5	2	45	12.82

جدول ۳- مدل مجموع مربعات و خلاصه آماری مدل برای استخراج لیتیوم (%).

منبع Source	مجموع مربعات Sum of Squares	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Mean vs Total متوسط و کل	21644.87	1	21644.87			
Linear vs Mean خطی و متوسط	1458.50	4	364.62			
2FI vs Linear تداخلی و خطی	2451.66	6	408.61	1.10	0.3810	
Quadratic vs 2FI درجه دوم و تداخلی	1321.06	4	330.26	1.33	<0.2948	Suggested
Cubic vs Quadratic درجه دوم و سوم	3996.90	8	499.61	1.10	0.3956	
Residual باقیمانده	213.83	6	35.64	14.02	0.0023	Aliased
Total کل	31086.81	29	1071.96			

جدول ۴- خلاصه آماری مدل

Source	Std. Dev.	R-Squared	Adjusted R-Squared	Predicted R-Squared	PRESS	
Linear	18.24	0.1545	0.0135	-0.2699	11990.42	
2FI	17.53	0.4141	0.0886	-0.6947	16001.49	Suggested
Quadratic	17.34	0.5540	0.1081	-1.5687	24253.76	
Cubic	5.97	0.9774	0.8943	-2.2611	30790.98	Aliased

۳-۱- آنالیز واریانس (ANOVA)

صحت و اعتبار مدل توسط آنالیز واریانس (ANOVA) مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۵ نشان داده شده است. به منظور ارائه یک مدل رگرسیونی قابل اطمینان ANOVA اختلاف مقادیر داده‌های آزمایش‌ها را با پراکندگی آنها (F-test)، مقایسه گردید. مقادیر F-value (۳/۱۳۳) (جدول ۳) به دست آمده است که تغییر قابل قبولی در مورد مقادیر میانگین آن‌ها حاصل بوده است. به وضوح پیش بینی مدل رگرسیون در فاصله اطمینان ۹۵٪ حاصل شده است. آزمون T (T-test) برای مطالعه اهمیت هر ضریب مدل رگرسیون ایجاد شده و مقادیر ثبت شده مورد استفاده قرار گرفت. مقدار p-value برای تشخیص اینکه آیا وابستگی بین پاسخ و هر متغیرها در مدل از لحاظ آماری قابل توجه است، مورد استفاده قرار می‌گیرد. p-value به عنوان کوچکترین سطح معنی داری که منجر به رد مقادیر بی ارزش می‌شود در نظر گرفته می‌شود. اثرات متقابل زمانی معنی دار است که میزان $p < 0.05$ بدست آید. [۳۶، ۳۵].

۳-۱-۱- مجموع مربعات خطاهای پیش بینی شده (PRESS)

مقادیر PRESS تمامی پاسخ‌ها در جدول ۴ ارائه شده است. PRESS کیفیت طرح را در هر نقطه اندازه گیری می‌کند. PRESS مجموع مربعات اختلاف بین مقادیر برآورد شده و واقعی در تمام نقاط است. یک مدل خوب یک مقدار PRESS کم دارد. فرآیند جداسازی لیتیوم مقدار بالای PRESS را نشان نمی‌دهد، که این موضوع کیفیت مناسب تر مدل را تایید می‌کند.

¹ Fisher dissemination

² Probability of error value

جدول ۵- آنالیز ANOVA مدل خطی برای استخراج لیتیوم در فرآیند استخراج حلالی.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	P-value Prob > F	
Model	9175.16	18	509.73			
A- D2EHPA	1305.04	1	1305.04	19.11	<0.0003	significant
B- pH	864.28	1	864.28	48.92	0.0001	
C- O/A Ratio	1155.87	1	1155.87	32.40	0.0002	
D- Time Extraction	491.91	1	491.91	43.33	0.0001	
AB	236.86	1	236.30	18.44	0.0016	
AC	438.86	1	438.86	8.86	0.0139	
AD	156.28	1	156.28	16.45	0.0023	
BC	565.56	1	565.56	5.86	0.0360	
BD	350.34	1	350.34	21.20	0.0010	
CD	704.32	1	704.32	13.13	0.0047	
Residual	266.78	10	26.68	26.40	0.0004	
Lack of Fit	266.78	6	44.46			
Pure Error	0.0000	4	0.0000			not significant
Cor Total	9441.93	28				

۳-۱-۲- ضریب رگرسیون (R^2)، R^2 تنظیم شده، R^2 پیش بینی شده، کفایت دقت:

ضریب رگرسیون (R^2) یک پارامتر مهم برای بررسی دقت قابل قبول یک مدل است. با توجه به مقادیر جاکلکار^۱ و می^۲ و مقادیر R^2 در جدول ۶ برای یک مدل مناسب باید حداقل ۰/۸۰ باشد. در تحقیق حاضر، مقدار $R^2 = 0/97$ برای حذف لیتیوم نشان می‌دهد که تمام مقادیر در سطح رضایت بخش هستند که کافی بودن مدل را نشان می‌دهد. مقادیر بالا R^2 تنظیم شده (۰/۹۲) نشان می‌دهد که شرایط مدل بسیار قابل توجه است. مقادیر پیش بینی شده R^2 یکسری مقادیر پیش بینی شده توسط طرحی است که تغییرات داده پیش‌بینی شده را اندازه گیری می‌کند.

کافی بودن دقت اندازه گیری نسبت سیگنال به نویز و نسبت بیش از ۴ مطلوب است [۳۷]. "Adeq Precision" اندازه گیری نسبت سیگنال به نویز است که در آن نسبت بیش از ۴ مطلوب است که در مطالعه حاضر نسبت ۱۳/۹۱۴۶ یک سیگنال مناسب را نشان می‌دهد (جدول ۶). این مدل می‌تواند برای هدایت وسعت طرح استفاده شود [۳۸]. در مطالعه حاضر تمامی مقادیر R^2 تنظیم شده و R^2 پیش بینی شده در محدوده رضایت بخش هستند.

جدول ۶- ضرایب رگرسیون مدل خطی برای استخراج لیتیوم در فرآیند استخراج حلالی.

Std. Dev.	5.17	R^2	0.9717
Mean	27.32	Adjusted R^2	0.9209
		Predicted R^2	0.0089
		Adeq Precision	13.9146

^۱Joglekar

^۲May

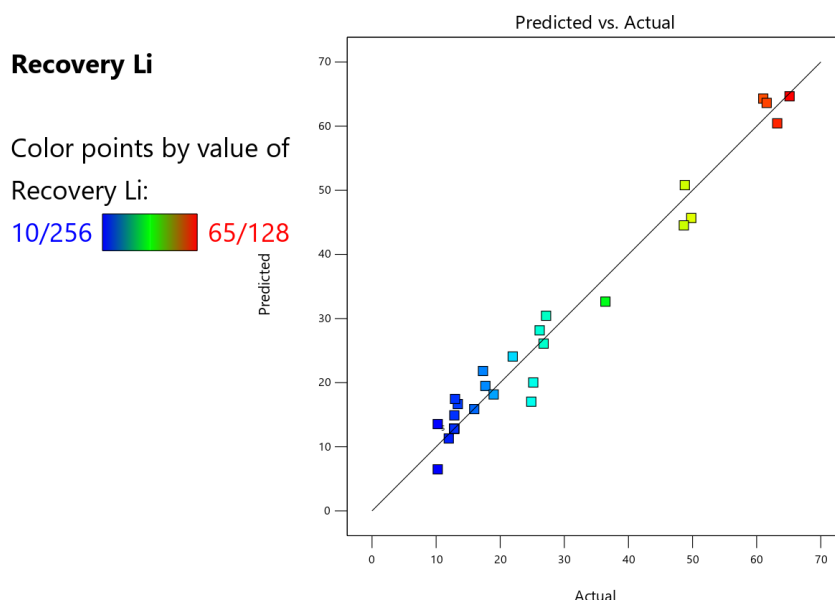
۳-۱-۳ P-value و F-value

F-Value (توضیح داده شده در رابطه با توزیع اطلاعات واقعی در اطراف مدل انتخاب شده) و P-Value (اهمیت شرایط مدل را تعریف می کند) در جدول ۵ با شرایط معنی دار مدل های آنها برای استخراج لیتیوم نشان داده شده است. از دید طراحی آزمایش F-Value کمتر مطلوب است که در مطالعه حاضر، F-Value برای تمام پاسخ ها زیاد نیست. P-Value برای محاسبه اهمیت هر ضریب محاسبه می شود و لازم است برای درک الگوی متقابل بین متغیرهای آزمون باشد. مقدار $P\text{-Value} < 0.05$ نشان می دهد که مدل معنی دار است و کمتر از ۵٪ مقادیر اصطلاح مدل معنی دار نیست. P-Value > 0.1000 نشان می دهد، اصطلاحات مدل معنی دار نیست [۳۹ و ۴۰].

در این مطالعه، تمام مقادیر P-Value پاسخ ها کمتر از ۰/۰۵ است که اهمیت بالایی از شرایط مدل را نشان می دهد. مقادیر P-Value خیلی کمتر از ۰/۰۵ بود. معیار دیگر مورد استفاده برای ارزیابی مدل عدم آزمون مناسب می باشد که برای مقایسه مقادیر باقی مانده با خطای خالص حاصل از نقاط طراحی تکثیر شده در سطح مرکزی متغیرها انجام می شود. در این مورد، اگر مقدار F عدم انطباق پایین تر از مقدار جدولی باشد یا مقدار مربوط به P-Value بیشتر از ۰/۰۵ باشد (در سطح معنی داری ۹۵٪)، رگرسیون به اندازه کافی قابل توجه خواهد بود. در این شرایط، پارامترهای شامل $p\text{-Values} > 0.05$ را می توان با استفاده از روش گام به گام حذف کرد.

۳-۱-۴- مقایسه شرایط تجربی و پیش بینی شده

بررسی کیفیت مدل پیشنهادی بخش قابل توجهی از فرآیند تحلیلی است. صحت خوب یک تقریب مناسب را برای جلوگیری از ایجاد یک خروجی ضعیف یا نادرست ارائه می دهد. ارزیابی بین ارزش تجربی و پیش بینی شده مدل در شکل ۱ ارائه شده است. ثابت شده است که پیش بینی های مدل با داده های تجربی و نقاط داده شده در مجاورت خط مورب قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل نشان داد که این معادلات چند جمله ای مرتبه دوم می تواند برای راندمان حذف لیتیوم، مناسب باشد. با توجه به شکل ۱، نقاط مشاهده شده در طرح نشان می دهد که مقادیر واقعی نسبتاً نزدیک به خط مستقیم توزیع می شوند. بنابراین پیش بینی داده های تجربی کاملاً رضایت بخش است.

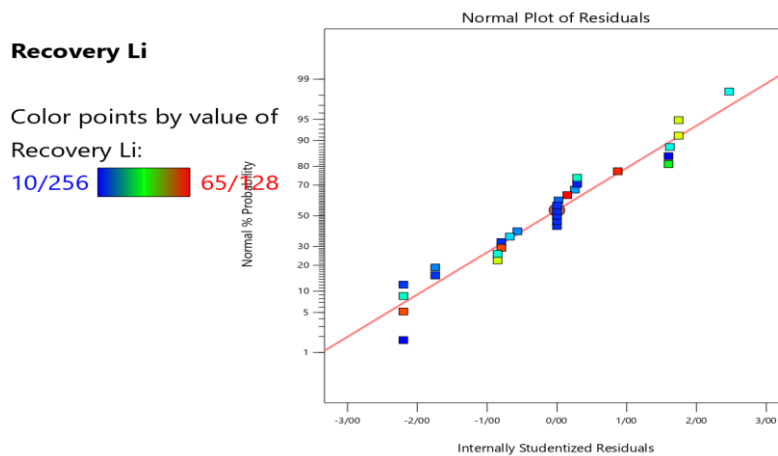


شکل ۱- نمودار مقایسه مقادیر واقعی و پیش بینی شده برای راندمان جداسازی لیتیوم

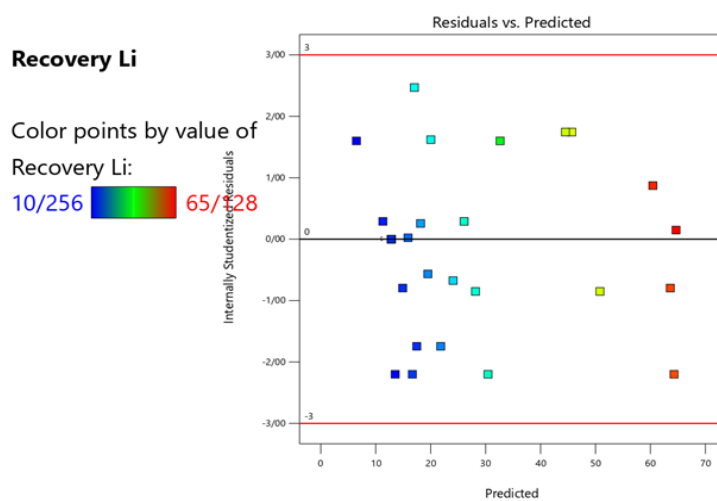
۳-۱-۵- بررسی توزیع نرمال داده‌ها

توزیع‌های احتمال طبیعی و مقدار باقیمانده در مقایسه با مقادیر پیش‌بینی شده برای راندمان جداسازی لیتیم در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۲(a) دیده می‌شود، فرض‌عادی نسبتاً صحیح است زیرا نقاط طرح در یک خط نسبتاً مستقیم رسم شده است. قابلیت اطمینان مدل نیز با امتحان مجدد در مقایسه با باقیمانده‌ها در شکل ۲(b) مورد بررسی قرار گرفت. در نتیجه، شکل ۲ نشان می‌دهد که این مدل برای مشخص کردن کارایی حذف لیتیوم توسط RSM مناسب می‌باشد. باقی‌مانده‌ها به عنوان تغییرات غیر قابل توضیح مدل در نظر گرفته می‌شوند و اگر مدل پیش‌بینی خوبی داشته باشد براساس توزیع نرمال شکل می‌گیرند [۴۱]. باقی‌مانده‌ها مشخص کردند که کدام مدل فرضیه‌های ANOVA را تایید کرده است، در حالی که باقی‌مانده‌های محاسبه شده داخلی با انحراف استاندارد برای جداسازی مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین این داده‌ها برای بررسی نرمال بودن باقی‌مانده‌ها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و نتایج به دست‌آمده در شکل ۲(a) آورده شده است. شکل ۲(b) درصد توزیع احتمال طبیعی باقی‌مانده‌ها نرمال برای درصد راندمان جداسازی لیتیم را نشان می‌دهد. نقاط احتمال‌عادی یک روش گرافیکی مناسب برای قضاوت درباره عادی بودن باقیمانده‌ها است. از این رو می‌توان از شکل ۲(a) متوجه شد که داده‌ها به صورت نرمال توزیع می‌شوند.

(a)



(b)



شکل ۲- ضریب احتمال نرمال (٪) و ضریب باقیمانده نسبت به پیش‌بینی شده برای راندمان جداسازی لیتیم

۲-۳- بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی بر فرآیند استخراج لیتیوم

در مطالعه حاضر فرآیندهای استخراج حلالی، تحت تأثیر pH، زمان همزدن و درصد D2EHPA و نسبت فاز آلی به آبی می‌باشند. بنابراین تأثیر چهار پارامتر اصلی بر راندمان جداسازی لیتیوم با استفاده از روش RSM مورد مطالعه قرار گرفت. مزیت اصلی استفاده از RSM تأثیر واکنش بین پارامترهایی است که می‌توان آن‌ها را برجسته کرد. در ادامه اثر هر یک از پارامترهای عملیاتی بر روی پاسخ (راندمان جداسازی لیتیوم) و تعیین مقادیر بهینه برای رسیدن به بالاترین راندمان جداسازی لیتیوم، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۲-۱- اثر pH و استخراج کننده D2EHPA بر روی بازیابی لیتیوم

تأثیر pH بر نرخ استخراج لیتیوم با حلال آلی دی (۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید (D2EHPA) به عنوان یک استخراج کننده در سه سطح ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی و همچنین pH در محدوده ۳ تا ۷ و مدت همزدن ۳۰ تا ۶۰ دقیقه، غلظت ثابت لیتیوم و نسبت فاز آلی به فاز آبی ۱ تا ۳ مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که محدوده pH، مدت همزدن و نسبت فاز آلی به آبی طبق مطالعات انجام شده سایر محققان در نظر گرفته شده است.

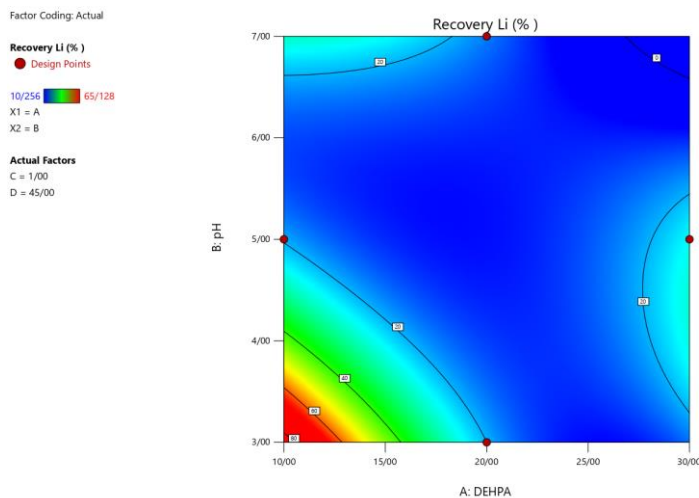
بطور کلی اثر pH بستگی به نوع واکنش حل شدن و خواص ذاتی فلز مورد استخراج دارد و هم چنین در واکنش های جانشینی که با آزاد شدن H^+ همراه است، افزایش pH (کاهش غلظت یون H^+) باعث تسهیل واکنش و بالا رفتن ضریب توزیع می‌شود. این مساله حائز اهمیت است که در حضور استخراج کننده اسیدی مانند D2EHPA به دلیل آزاد شدن یون هیدروژن مقدار استخراج با افزایش اسیدیته کاهش می‌یابد (طبق اصل لوشاتلیه) بنابراین افزایش pH محلول باعث افزایش استخراج می‌گردد. همان طور که در شکل ۳ (a و b) نشان داده شده است. در pH کمتر از ۳ ابتدا با افزایش pH نرخ استخراج لیتیوم تا $pH=3$ افزایش یافت و به میزان حداکثر ۶۱/۰۲ درصد استخراج رسیده است. اما در pH های بالاتر از ۳ به دلیل تشکیل فاز سوم پس از جداسازی دو فاز آلی و آبی از هم منجر به کاهش استخراج شده است [۴۲-۴۴]. بطوریکه تغییرات pH از ۳ تا ۷ میزان استخراج لیتیوم را از ۶۱/۰۲ درصد به ۱۰/۲۵ درصد کاهش داده است.

بطور کلی در $pH < 3$ با افزایش pH لیتیوم موجود در محلول بصورت Li^{2+} آزاد، یونیزه می‌شود و نرخ استخراج لیتیوم افزایش می‌یابد، اما در $pH > 3$ ، بخشی از گونه های یونی Li^{2+} به کمپلکس های هیدروکسید لیتیوم تبدیل شده که در نتیجه نرخ استخراج لیتیوم کاهش می‌یابد [۴۵].

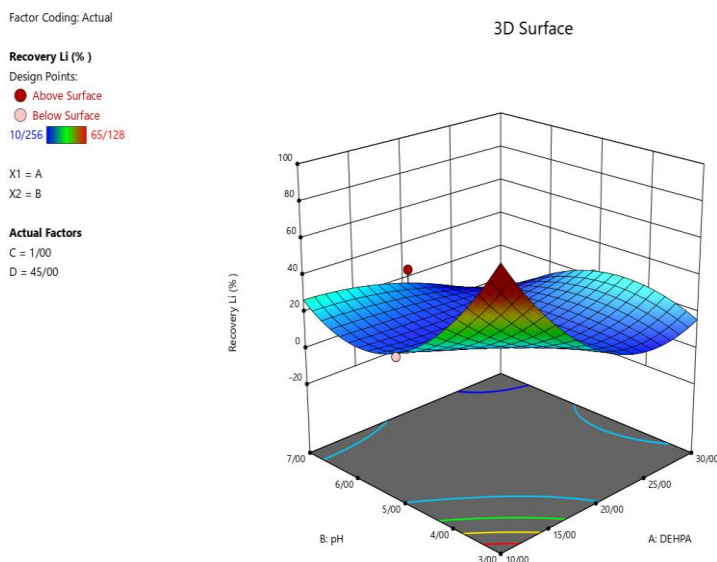
هارویانتو و همکاران در سال ۲۰۱۶ به استخراج لیتیوم از آب دریا با استفاده از روش استخراج حلالی پرداختند. اثرات pH و انواع مختلف اسید مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه جداسازی نشان داد که یون لیتیوم با موفقیت در pH پایین ۲ تا ۴ حذف شد. راندمان بالای ۹۰ درصد در pH حدود ۳ به دست آمد. سپس مشاهده کردند که بازده به طور قابل توجهی در pH بالای ۳٫۵ به زیر ۲۰ درصد کاهش یافت. [۴۶].

دلیل انتخاب pH به عنوان یک عامل موثر این است که با در نظر گرفتن مقدار pH استخراج کننده از آزمایش های استخراج می‌توان در pH پایین تر به کارایی بهتری دست پیدا کرد. همچنین این نکته را باید در نظر داشت که غلظت استخراج کننده برای راندمان استخراج موثر است، زیرا حجم بالای استخراج کننده، احتمال تشکیل فلز با استخراج کننده را افزایش می‌دهد. عوامل دیگری باید در نظر گرفته شوند و روی آنها تمرکز شود تا راندمان استخراج بهبود یابد، که می‌تواند اثرات pH را به طور خاص ارتقا دهد [۴۷].

(a)



(b)

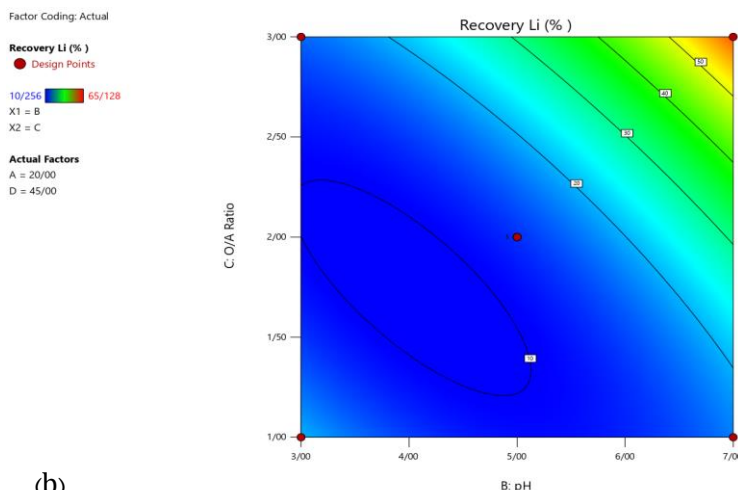


شکل ۳- نمودارهای (a) دو بعدی و (b) سه بعدی اثر pH و D2EHPA بر روی بازیابی لیتیم (./).

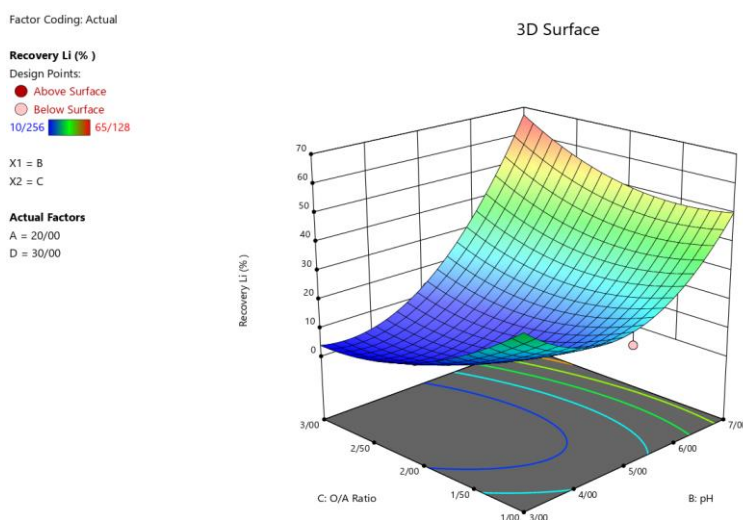
۳-۲-۲- اثر pH و نسبت فاز آلی به آبی بر روی بازیابی لیتیم

برای مشخص کردن میزان تاثیر گذاری pH (۳ تا ۷) به نسبت فاز آلی به آبی، آزمایش های استخراج با حلال آلی در سه نسبت فازی ۱:۱، ۱:۲، و ۱:۳ و میزان استخراج کننده D2EHPA به میزان ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی و مدت همزدن ۴۵،۳۰ و ۶۰ دقیقه در غلظت ثابت لیتیم شورابه برای بازیابی لیتیم انجام شد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود با افزایش نسبت فاز آلی به آبی و افزایش pH نرخ استخراج لیتیم نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استخراج لیتیم ۶۳/۲۰ در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۳ بدست آمد. دلیل افزایش نرخ استخراج لیتیم همراه با افزایش نسبت فاز آلی به فاز آبی می تواند کاهش ویسکوزیته کل محلول و همچنین کاهش مقاومت انتقال جرم در سطح ذره در نظر گرفته شود.

(a)



(b)

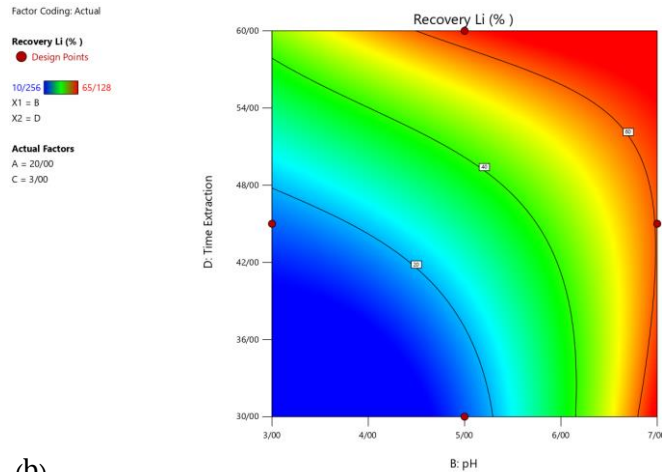


شکل ۴- نمودارهای (a) دو بعدی و (b) سه بعدی اثر pH و نسبت فاز آلی به آبی بر روی بازیابی لیتیم (%).

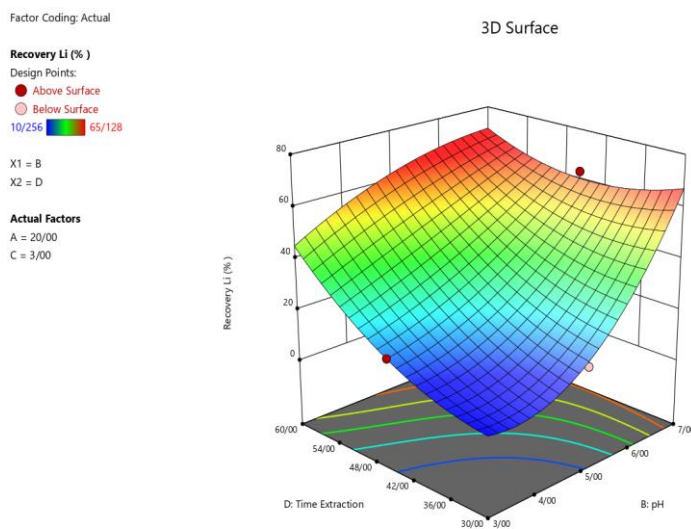
۳-۲-۳- اثر pH به مدت زمان همزدن بر روی بازیابی لیتیم

برای تعیین میزان تاثیر گذاری pH (۳ تا ۷) به مدت زمان همزدن ۴۵،۳۰ و ۶۰ دقیقه، آزمایش های استخراج با حلال آلی با میزان استخراج کننده D2EHPA به میزان ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی و مدت همزدن ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه در غلظت ثابت لیتیم شورابه برای بازیابی لیتیم انجام شد. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود با افزایش مدت همزدن و افزایش pH نرخ استخراج لیتیم نیز افزایش می یابد و حداکثر نرخ استخراج لیتیم ۶۵/۱۲ در مدت زمان همزدن ۴۵ دقیقه، میزان استخراج کننده D2EHPA ۳۰ درصد، نسبت $O/A=3$ بدست آمد. با توجه به نتایج بدست آمده می توان نتیجه گرفت که مدت زمان همزدن تاثیر کمتری نسبت به دو متغیر میزان استخراج کننده و نسبت O/A دارد.

(a)



(b)



شکل ۵- نمودارهای (a) دو بعدی و (b) سه بعدی اثر pH و مدت زمان همزدن بر روی بازیابی لیتیم (٪).

۳-۲-۳- اثر استخراج کننده D2EHPA و نسبت آلی به آبی (O/A) بر روی بازیابی لیتیم

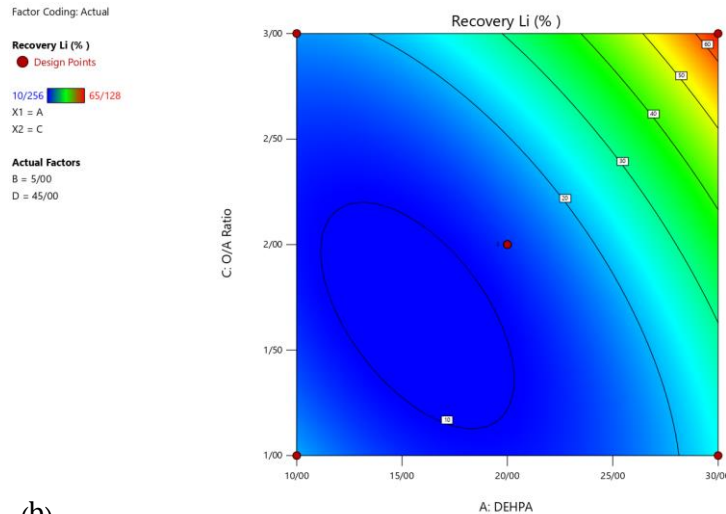
استخراج کننده ها (غلظت حلال آلی) در اکثر مطالعات کمتر از ۵ درصد و بیشتر از ۳۰ درصد حجمی در رقیق کننده ها در نظر گرفته نمی شوند و این تغییرات به توانایی جذب یون فلزی استخراج کننده دارد [۴۸]. بدیهی است که افزایش غلظت حلال آلی با افزایش ضریب توزیع همراه خواهد بود.

در بین پارامترهای تاثیرگذار نسبت آلی به آبی (O/A) نقش مهمی در فرایند استخراج ایفا می کند. علی رغم اینکه از نظر تئوری پایین بودن نسبت فاز آلی به آبی یک امتیاز محسوب می شود، ولی بعضی مواقع نامطلوب است و باعث افت زیاد حلال می شود. از طرف دیگر بالا بودن نسبت فاز آلی به آبی نیازمند حجم زیادی از حلال است که ممکن است بار مالی اضافی داشته باشد. پس باید مقدار آن در فرایند بهینه گردد.

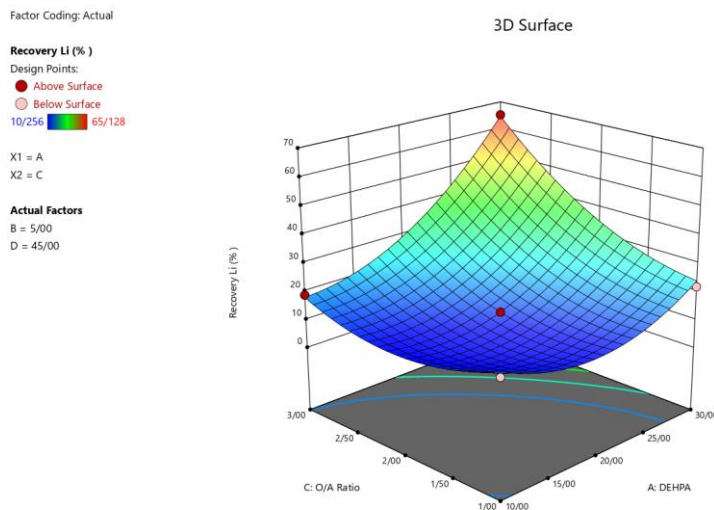
اثر استخراج کننده D2EHPA در سه سطح ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی و نسبت آلی به آبی (O/A) ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ به منظور بازیابی لیتیم بررسی شد. همانطور که در شکل ۶ مشاهده می شود در کمترین میزان استخراج کننده D2EHPA یعنی ۱۰ درصد حجمی، میزان استخراج لیتیم کم بوده (۱۰/۲۵٪) و با افزایش استخراج کننده تا ۳۰ درصد حجمی، میزان استخراج لیتیم افزایش می یابد (۶۵/۱۲٪). البته بایستی این نکته را در نظر داشته باشیم که شاخص نسبت فاز آلی به آبی O/A نسبت به سایر پارامترها بر

روی بازیابی لیتیوم موثرتر است بطوریکه در نسبت های ۳:۱ در اکثریت متغیرهای pH، D2EHPA و مدت همزدن بازیابی های لیتیوم قابل توجه بوده است.

(a)



(b)



شکل ۶- نمودارهای (a) دو بعدی و (b) سه بعدی اثر استخراج کننده D2EHPA و نسبت آلی به آبی (O/A) بر روی بازیابی لیتیوم (%).

۳-۲-۴- بهینه سازی و اعتبار سنجی فرآیند بازیابی لیتیوم

یکی از اهداف اصلی این مطالعه، به دست آوردن شرایط مطلوب برای حداکثر بازیابی لیتیوم از شوره با استفاده از روش استخراج حلالی است. برای بهینه‌سازی فرآیند، مقادیر به دست آمده از معادله های رگرسیونی RSM بر اساس طرح BBD استفاده شد. در فرآیند بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند مانند درصد استخراج کننده D2EHPA (X_1)، pH (X_2)، نسبت فاز آلی به آبی (X_3) و درصد زمان عملیات همزنی (X_4) به منظور بررسی راندمان جداسازی لیتیوم (Y_1) از شوره در نظر گرفته شد. به منظور بهینه سازی شرایط آزمایش مقدار بازیابی لیتیوم ۶۹٫۸۱٪ به دست آمد (جدول ۷) و به منظور بررسی شرایط بهینه، آزمایش های سه گانه تحت شرایط بهینه انجام شد و میانگین مقادیر حاصل از آزمایش های واقعی، اعتبار شرایط بهینه را نشان داد. این موضوع نشان می دهد که طراحی BBD همراه با توابع مطلوبیت می تواند به طور قابل ملاحظه ای برای بهینه‌سازی طراحی آزمایش های برای بازیابی لیتیوم در فرآیند

استخراج حلالی استفاده شود. ارتباط مناسب بین نتایج واقعی و پیش‌بینی شده نشان می‌دهد که قابلیت اطمینان طرح آزمایش BBD دارای عملکرد مطلوبی می‌باشد و می‌تواند به طور مؤثر در بهینه‌سازی پارامترهای فرآیند استخراج حلالی و بازیابی لیتیوم به کار گرفته شود.

جدول ۷- مقایسه مقادیر تأیید و پیش‌بینی شده راندمان بازیابی لیتیوم توسط فرآیند استخراج حلالی در حداکثر شرایط مطلوب.

Response	optimum condition				Experimental	Predicted
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄		
% Li Recovery	29.2	5.6	3	52.05	69.81	72.93

Notes: Where X₁ = Percentage of D2EHPA, X₂ = initial pH, X₃ = Ratio O/A, X₄ = Mixing operation time

۴- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، استخراج لیتیوم از نمک‌های حاصل از شیرین‌سازی شورابه در معدن سنگ آهن گهر زمین (سیرجان) با استفاده از حلال استخراج‌کننده D2EHPA و رقیق‌کننده کروزمین مورد بررسی قرار گرفته است. برای بهینه‌سازی فرآیند، مقادیر به دست آمده از معادله‌های رگرسیونی RSM بر اساس طرح BBD استفاده شد. در فرآیند بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند مانند درصد D2EHPA (X₁)، pH (X₂)، نسبت فاز آلی به آبی (X₃) و زمان عملیات همزنی (X₄) به منظور بررسی راندمان جداسازی لیتیوم (Y₁) از شورابه با استفاده از روش استخراج حلالی، مورد بررسی قرار گرفت.

در این مطالعه، تمام مقادیر P-Value پاسخ‌ها کمتر از ۰/۰۵ است که اهمیت بالایی از شرایط مدل را نشان می‌دهد. مقادیر P-Value خیلی کمتر از ۰/۰۵ بود. PRESS مجموع مربعات اختلاف بین مقادیر برآورد شده و واقعی در تمام نقاط است. یک مدل خوب یک مقدار PRESS کم دارد. فرآیند جداسازی لیتیوم مقدار بالای PRESS را نشان نمی‌دهد، که این موضوع کیفیت مناسب تر مدل را تأیید می‌کند. در تحقیق حاضر، مقدار $R^2 = 0/97$ برای حذف لیتیوم نشان می‌دهد که تمام مقادیر در سطح رضایت بخش هستند که کافی بودن مدل را نشان می‌دهد در pH های کمتر از ۳ ابتدا با افزایش pH نرخ استخراج لیتیوم تا pH = 3 افزایش یافت و به میزان حداکثر ۶۱/۰۲ درصد استخراج رسیده است. اما در pH های بالاتر از ۳ به دلیل تشکیل فاز سوم پس از جداسازی دو فاز آلی و آبی از هم منجر به کاهش استخراج شده است. بطوریکه تغییرات pH از ۳ تا ۷ میزان استخراج لیتیوم را از ۶۱/۰۲ درصد به ۱۰/۲۵ درصد کاهش داده است. با افزایش نسبت فاز آلی به آبی و افزایش pH نرخ استخراج لیتیوم نیز افزایش یافت و حداکثر نرخ استخراج لیتیوم ۶۳/۲۰ در نسبت فاز آلی به آبی ۱:۳ بدست آمد. شاخص نسبت فاز آلی به آبی O/A نسبت به سایر پارامترها بر روی بازیابی لیتیوم موثرتر است به طوری که در نسبت‌های ۳:۱ در اکثریت متغیرهای pH، D2EHPA و مدت همزدن بازیابی‌های لیتیوم قابل توجه بوده است. براساس نتایج، به منظور بهینه‌سازی شرایط آزمایش مقدار بازیابی لیتیوم ۶۹،۸۱٪ به دست آمد و به منظور بررسی شرایط بهینه، آزمایش‌های سه‌گانه تحت شرایط بهینه انجام شد و میانگین مقادیر حاصل از آزمایش‌های واقعی، اعتبار شرایط بهینه را نشان داد.

۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش در قالب طرح پژوهشی شماره ۰۲/۱۲۴۶ با استفاده از اعتبارات پژوهشی - پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته، کرمان، ایران انجام شده است.

۶- تضاد منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند هیچ‌گونه تضاد منافع در این پژوهش وجود ندارد.

۷- تأییدیه اخلاقی

این مقاله شامل هیچ‌گونه مطالعه‌ای بر روی انسان یا حیوان نیست که نیاز به اخذ مجوز اخلاقی داشته باشد.

۸- دسترسی به داده‌ها

داده‌های این پژوهش بنا به درخواست منطقی از نویسنده مسئول قابل دسترسی است.

۹- منابع

1. Kavanagh, L., Keohane, J., Garcia Cabellos, G., Lloyd, A., Cleary, J., (2018), Global lithium sources—industrial use and future in the electric vehicle industry: a review, *Resources*, 7(3), 57. <https://doi.org/10.3390/resources7030057>
2. Kesler, SE., Gruber, PW., Medina, PA., Keoleian, GA., Everson, MP., Wallington, TJ., (2012), Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits, *Ore geology reviews*. 48(B10), 55-69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>
3. Meshram, P., Pandey, B., Mankhand, T., (2014), Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, 150, 192-208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
4. Grosjean, C., Miranda, PH., Perrin, M., Poggi, P., (2012), Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735-1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
5. Marti, R., Smith, YR., (2018), Recovery of Lithium from Brine with MnO₂ Nanowire Ion Sieve Composite, *Rare Metal Technology*, Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72350-1_19
6. Swain, B., (2017), Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
7. Jimenez, D., (2024), Lithium market outlook. *Il Foro del Litio*, Santiago, Chili, August, 8, 7.
8. Luong, VT., Kang, DJ., An, JW., Kim, MJ., Tran, T., (2013), Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite, *Hydrometallurgy*, 134, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.015>
9. Luong, VT., Kang, DJ., An, JW., Dao, DA., Kim, MJ., Tran, T., (2014), Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite, *Hydrometallurgy*, 141, 8-16. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.016>
10. Choubey, PK., Kim, M-s., Srivastava, RR., Lee, J-c., Lee, J-Y., (2016), Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
11. Vieceli, N., Nogueira, CA., Pereira, MF., Durão, FO., Guimarães, C., Margarido, F., (2018), Optimization of an innovative approach involving mechanical activation and acid digestion for the extraction of lithium from lepidolite, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 25, 11-19. <https://doi.org/10.1007/s12613-018-1541-7>

12. Swain, B., (2016), Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(10), 2549-62. <https://doi.org/10.1002/jctb.4976>
13. Zeng, X., Li, J., Liu, L., (2015), Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1759-67. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.014>
14. Pranolo, Y., Zhu, Z., Cheng, CY., (2015), Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923, *Hydrometallurgy*, 154, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>
15. Zhao, M-Y., Ji, Z-Y., Zhang, Y-G., Guo, Z-Y., Zhao, Y-Y., Liu, J., et al. (2017), Study on lithium extraction from brines based on $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ by electrochemical method. *Electrochimica Acta*, 252, 350-61. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.014>
16. Bian, S., Li, D., Gao, D., Peng, J., Dong, Y., Li, W., (2017), Hydrometallurgical processing of lithium, potassium, and boron for the comprehensive utilization of Da Qaidam lake brine via natural evaporation and freezing, *Hydrometallurgy*, 173, 80-3. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.07.008>
17. Liu, X., Chen, X., Zhao, Z., Liang, X., (2014), Effect of Na^+ on Li extraction from brine using $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ electrodes, *Hydrometallurgy*, 146, 24-8. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.010>
18. Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., Shin, SM., (2010), Recovery of cobalt sulfate from spent lithium-ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, 100 (3-4), 168-71. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.10.010>
19. Kiemde, A.F., Díaz Nieto, C.H., Marin, J., Flexer, V., Chagnes, A., (2025), Direct lithium extraction from natural brines with co-valorization of boron, magnesium and sodium by combining solvent extraction and electrodialysis operations. *Sustainable Materials and Technologies*, 46, e01749. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01749>
20. Zhang, L., Li, L., Shi, D., Peng, X., Song, F., Nie, F., Han, W. (2018), Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β -diketone, *Hydrometallurgy*, 175, 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.029>
21. Ren, Z., Wei, X., Li, R., Wang, W., Wang, Y., Zhou, Z., (2021), Highly selective extraction of lithium ions from salt lake brines with sodium tetraphenylborate as co-extractant, *Separation and Purification Technology*, 269, 118756. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118756>
22. Harvianto, G.R., Jeong, S.-G., Sik Ju, Chang., (2015), Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater, *Rare Metals*, 35, 948-953. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0453-1>
23. Mansur, M.B., Morais, B.S., (2004), Characterisation of the reactive test system $\text{ZnSO}_4/\text{D2EHPA}$, in n-heptan, *Hydrometallurgy*, 74, 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.013>

24. Zielinski, M., (1998), Precipitation–stripping process for heavy metals, *Hydrometallurgy*, 48, 253-263. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00005-X)
25. Chen, W., Chang, A.C., Wu, L., (2007), Assessing long-term environmental risks of trace elements in phosphate fertilizers, *Ecotox. Environ. Safe.* 67, 48–58. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.12.013>
26. T.H. Nguyen, M.S. Lee, A review on the separation of lithium ion from leach liquors of primary and secondary resources by solvent extraction with commercial extractants, *Processes* 6 (2018) 1–15. <https://doi.org/10.3390/pr6050055>
27. B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*. 172, 388-403 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
28. Bauer, J.r.K.W., arnell, G.S., Myers, D.A., (1999), Response surface methodology as a sensitivity tool in decision analysis, *Journal of Multi-Criteria Decision Analysis*, 8, 162-180. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1360\(199905\)8:3%3C162::AID-MCDA241%3E3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1360(199905)8:3%3C162::AID-MCDA241%3E3.0.CO;2-X)
29. Yaghmaeian, K., Martinez, S.S., Hoseini, M., Amiri, H., (2016), Optimization of as (III) removal in hard water by electrocoagulation using central composite design with response surface methodology, *Desalination and Water Treatment*, 57, 27827–27833. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1177735>
30. Sudamalla, P., Saravanan, P., Matheswaran, M., (2012), Optimization of operating parameters using response surface methodology for adsorption of crystal violet by activated carbon prepared from mango kernel, *Sustainable Environment Research*, 22, 1–7. <https://doi.org/10.1007/s13369-016-2109-3>
31. Hamzaoui, A.H., Jamoussi, B., M'nif, A., (2008), Lithium recovery from highly concentrated solutions: Response surface methodology (RSM) process parameters optimization, *Hydrometallurgy*, 90(1), 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.005>
32. Grabau, M., Maurer, R., Ott, D. P., (1997), Optimizing a simulation to generate the data to balance an assembly line, *Proceedings of the IEEE Winter Simulation Conference*, Piscataway, NJ, USA, 733–738.
33. Stalikas, C., Fiamegos, Y., Sakkas, V., Albanis, T., (2009), Developments on chemometric approaches to optimize and evaluate microextraction, *Journal of Chromatography, A*, 1216: 175. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.060>
34. Tarley, C.R.T., Silveira, G., dos Santos, W.N.L., (2009), Hemometric tools in electroanalytical chemistry: methods for optimization based on factorial design and response surface methodology, *Microchemical journal*, 92, 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.02.002>
35. Demim, S., Drouiche, N., Aouabed, A., Benayad, T., Couderchet, M., Semsari, S., (2014), Study of Heavy Metal Removal from Heavy Metal Mixture Using the CCD Method, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.010>

36. Acharya, S., Sharma, S.K., Chauhan, G., Shree, D., (2017), Statistical Optimization of Electrocoagulation Process for Removal of Nitrates Using Response Surface Methodology, *Indian Chemical Engineer*. 1–16. <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1365630>
37. Maran, J.P., Manikandan, S., (2012), Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit, *Dyes and Pigments*, 95, 465-472. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.06.007>
38. Maran, J.P., Manikandan, S., Priya, B., Gurumoorthi, P., (2015), Box-Behnken design based multi-response analysis and optimization of supercritical carbon dioxide extraction of bioactive flavonoid compounds from tea (*Camellia sinensis* L.) leaves, *Journal of Food Science and Technology*, 51: 92-104. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-0985-z>
39. Khataee, A.R., Zarei, M., Moradkhannejhad, L., (2010), Application of response surface methodology for optimization of azo dye removal by oxalate catalyzed photoelectro-Fenton process using carbon nanotube-PTFE cathode, *Desalination*, 258(1–3), 112–119. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.028>
40. Mu, Y., Zheng, X.J., Yu, H.Q., (2009), Determining optimum conditions for hydrogen production from glucose by an anaerobic culture using response surface methodology (RSM), *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 7959–7963. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.093>
41. Bidari, E., Irannejad, M., Gharabaghi, M., (2013), Solvent extraction recovery and separation of cadmium and copper from sulphate solution, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1269-1274. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.016>
42. Daryabor, M., Ahmadi, A., Zilouei, H., (2017), Solvent extraction of cadmium and zinc from sulphate solutions: comparison of mechanical agitation and ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 34, 931-937. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.07.014>
43. Mellah, A., Benachour, D., (2006), The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent, *Chemical Engineering and Processing*, 45, 684–690. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.02.004>
44. Baba, A.A., Adekola, A.F., (2013), Solvent extraction of Pb(II) and Zn(II) from a Nigerian galena ore leach liquor by tributylphosphate and bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid, *Journal of King Saud University – Science*, 25, 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2013.07.003>
45. Harvianto, G.R., Kim, S., (2016), Solvent Extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater, *Rare Met*, 35, 948–953. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0453-1>
46. Nascimento, M., Valverde, B.M., Ferreira, F.A., Gomes, R.D.C., Soares, P.S.M., (2015), Separation of rare earths by solvent extraction using D2EHPA, *Rev. Esc. Minas*, 68, 427–434. <https://doi.org/10.1590/0370-44672015680140>

47. Dalton, Raymond., (1998), A Novel reagent for the selective solvent Extraction of Zinc from Aqueous Chloride Solutions, *Hydrometallurgy*, 30, 385-400. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90095-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90095-H)
48. C. Corsi, C., Gnagnarelli, G., Slater, M.J., Vegliò, F., (2000), A study of the kinetics of zinc stripping for the system Zn/H₂SO₄/D2EHPA/n-heptane in a Hancil constant interface cell and a rotating disc contactor, *Hydrometallurgy*, 50, 125-141. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00050-4)